

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-336043

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-145763

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 21.05.2002

(72)Inventor : MURASE SEIICHIRO
TOMINAGA TAKESHI
KITAZAWA DAISUKE

(54) MATERIAL FOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device excellent in heat stability, high in utilization efficiency of electric energy and color purity.

SOLUTION: The material for the light-emitting device comprises a compound having an oligopyridine skeleton formed by connecting three or more pyridine rings through single bonds, the compound being structured only by covalent bonds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号
特開2003-336043
(P2003-336043A)
(43)公開日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 K 11/06

識別記号
6 4 0
6 4 5
6 5 0
6 5 5
6 6 0

F I
C 0 9 K 11/06

7-71-1*(参考)
6 4 0
6 4 5
6 5 0
6 5 5
6 6 0
3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 73 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-145763(P2002-145763)	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成14年5月21日(2002.5.21)	(72)発明者	村瀬 清一郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	富永 剛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	北澤 大輔 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB04 AB11 AB14 DB03

(54)【発明の名称】 発光素子用材料およびそれを用いた発光素子

(57)【要約】

【課題】 熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供する。

【解決手段】 ピリジン環を3つ以上単結合にて連結したオリゴピリジン骨格を有する化合物であり、該化合物が共有結合のみにより構成されている化合物であることを特徴とする発光素子用材料を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3つ以上のピリジン環が単結合にて連結されたオリゴピリジン骨格を有し、かつ、共有結合以外の結合を含まない化合物を含む発光素子用材料。

【請求項2】 前記化合物はオリゴピリジン骨格を複数個含むものであることを特徴とする請求項1記載の発光素子用材料。

【請求項3】 複数のオリゴピリジン骨格が共役結合、多価芳香族炭化水素基、多価芳香複素環基の少なくとも一つの連結基により連結されていることを特徴とする請求項2記載の発光素子用材料。

【請求項4】 オリゴピリジン骨格がターピリジン骨格であることを特徴とする請求項1記載の発光素子用材料。

【請求項5】 陽極と陰極の間に発光物質を含んだ発光層を介在せしめ、電気エネルギーによって発光する発光素子において、該素子中に請求項1記載の発光素子用材料を用いたことを特徴とする発光素子。

【請求項6】 発光層と陰極との間に電子輸送層を介在せしめ、該電子輸送層中に前記発光素子用材料を含むことを特徴とする請求項5記載の発光素子。

【請求項7】 発光素子がマトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示するディスプレイを構成することを特徴とする請求項5記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子用材料及び発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett., 51 (12) 21, p. 913 (1987))、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。

【0004】また、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

【0005】この有機積層薄膜発光素子の構成については、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものが知られている。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上することが知られている。これらを用いた素子構成の例として、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／発光層／電子輸送層／陰極などが挙げられ、各層に適した有機化合物の研究が正孔輸送材料を中心に行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来、電子輸送材料はあまり研究されておらず、数少ない既存材料を用いても、発光材料と相互作用を起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が低い等の問題があった。例えば、特定のフェナントロリン誘導体は高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、薄膜が白濁化する問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良い特性を示すものとして、キノリノール金属錯体やベンゾキノリノール金属錯体があるが、これらはこの材料自身に高い青緑～黄色での発光能力があるために、電子輸送材料として用いた際に、これらの材料自身の発光が混在して色純度が悪化する恐れがある。さらに、特開平7-150137号公報にジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を用いた例があるが、耐久性は比較的良い特性を示すものの、発光効率の向上に関しては記載がなく、また黄～赤色発光のような長波長側の発光における電子輸送材料として機能するかは不明である。

【0007】また、特開2001-226146号公報にビピリジンやターピリジンの金属錯体をウェットな方法で薄膜化し発光素子に用いた例があるが、熱的に不安定でドライなプロセスには適用ができない上、発光性能も低い。

【0008】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、発光効率が高く、色純度に優れた発光素子を可能にする発光素子用材料およびそれを用いた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、3つ以上のピリジン環が単結合にて連結されたオリゴピリジン骨格を有し、かつ、共有結合以外の結合を含まない化合物であ

ることを特徴とする発光素子用材料である。

【0010】さらに本発明は陽極と陰極の間に発光物質を含んだ発光層を介在せしめ、電気エネルギーによって発光する発光素子において、該素子中に上記発光素子用材料を用いたことを特徴とする発光素子である。

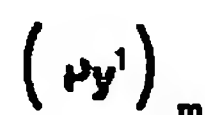
【0011】

【発明の実施の形態】本発明のピリジン環を3つ以上単結合にて連結したオリゴピリジン骨格を有する化合物について詳細に説明する。ピリジン環を3つ以上単結合にて連結したオリゴピリジン骨格は下記一般式(1)で表される。

一般式(1)

【0012】

【化1】

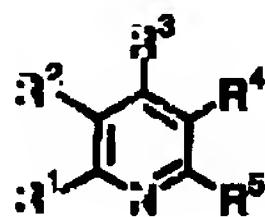


【0013】ここで、Py¹は下記一般式(2)で表されるピリジン環を表す。また、mは3以上の整数である。

一般式(2)

【0014】

【化2】



【0015】ここで、R¹～R⁵は同じでも異なっているもよく、末端のピリジル基については1つ、鎖中のピリジル基については少なくとも2つは単結合であり、残りは、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基およびシロキサニル基、並びに隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる少なくとも一種である。

【0016】これらの置換基の内、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例え

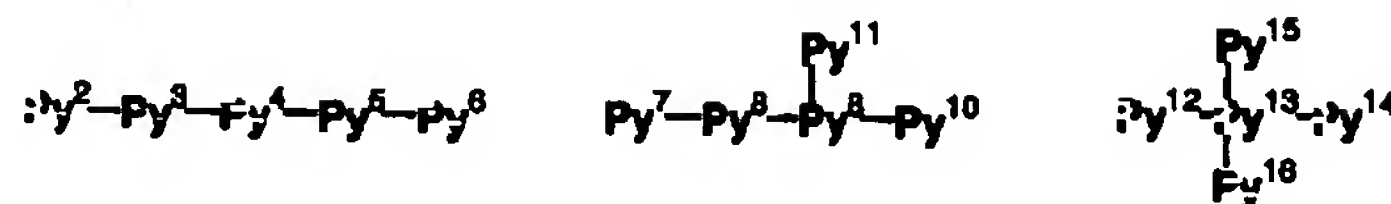
ばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成される縮合環とは、前記一般式(2)で説明すると、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、若しくはR⁴とR⁵の部位でピリジル環と共役または非共役の縮合環を形成するものである。そしてこれら縮合環は環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

【0017】一般式(1)において、m個のピリジン環は単結合にて連結されているが、直鎖状につながってい

でも分岐していても良い。例えば、 $m=5$ の場合、以下の3通りの構造が挙げられる。

【0018】

【化3】



【0019】ここで、 $Py^2 \sim Py^{16}$ は同じでも異なってもよい、一般式(2)で表されるピリジン環である。

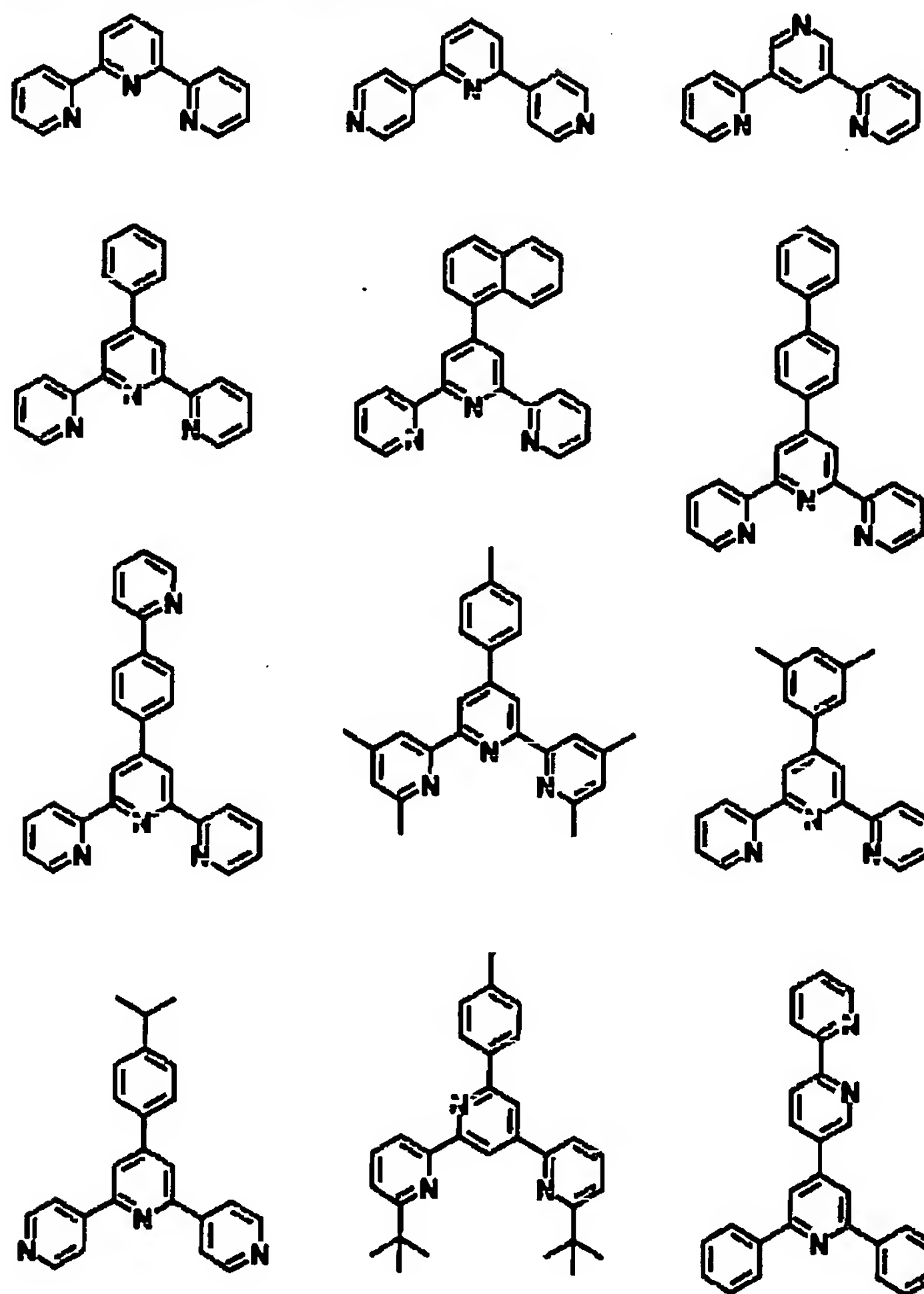
【0020】一般式(1)で表される化合物は共有結合のみから構成される。共有結合以外、例えば配位結合などを用いた場合、化合物の熱的安定性が低く、発光素子用材料としては好ましくない。

結部位としては、ピリジン環のどの部位で連結していてもかまわないが、合成の容易さを考慮すると、ピリジン環の2位、4位および6位で連結していることが好ましい。一般式(1)の具体例として、以下のようなものが挙げられる。

【0022】

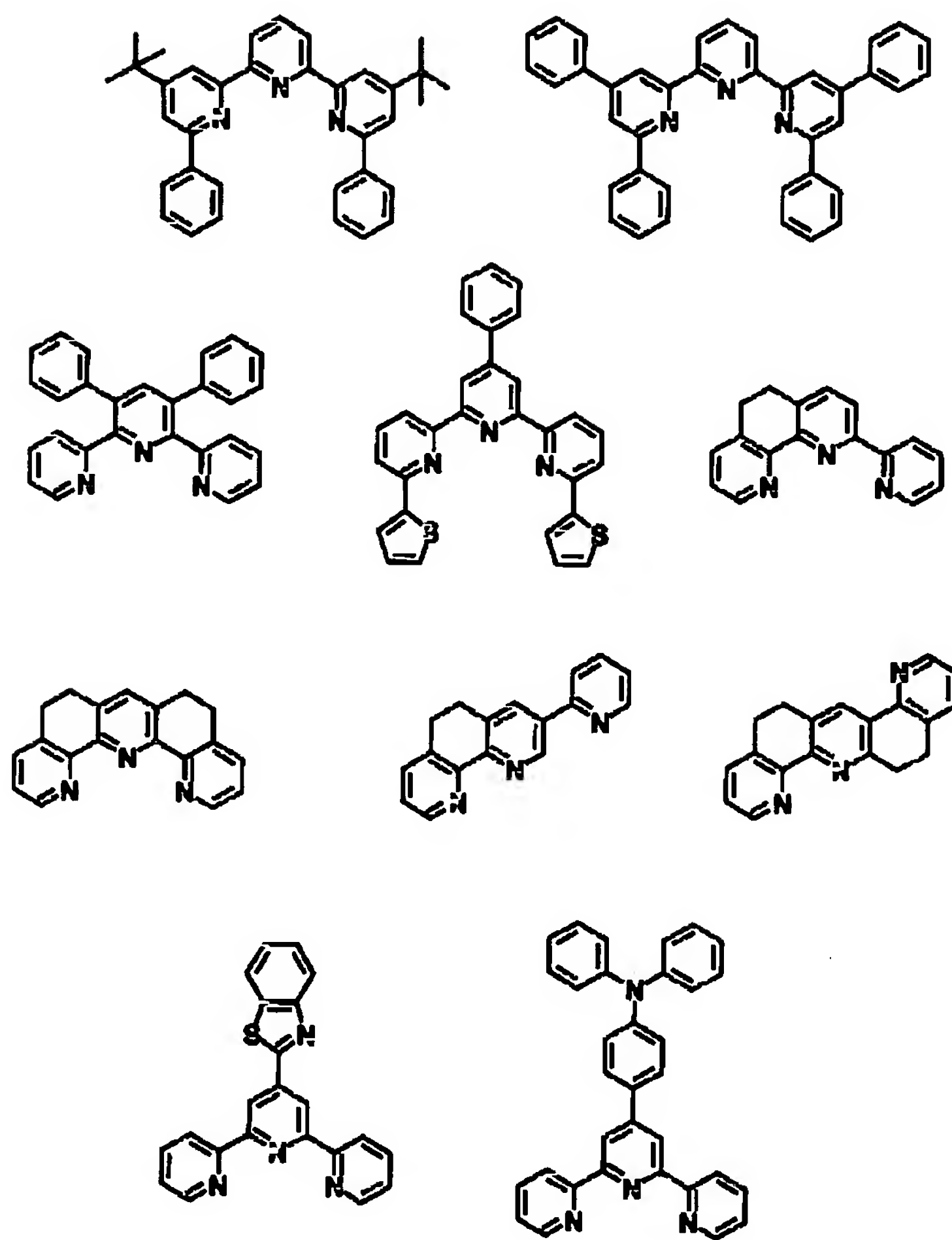
【化4】

【0021】また、一般式(1)のピリジン環同士の連



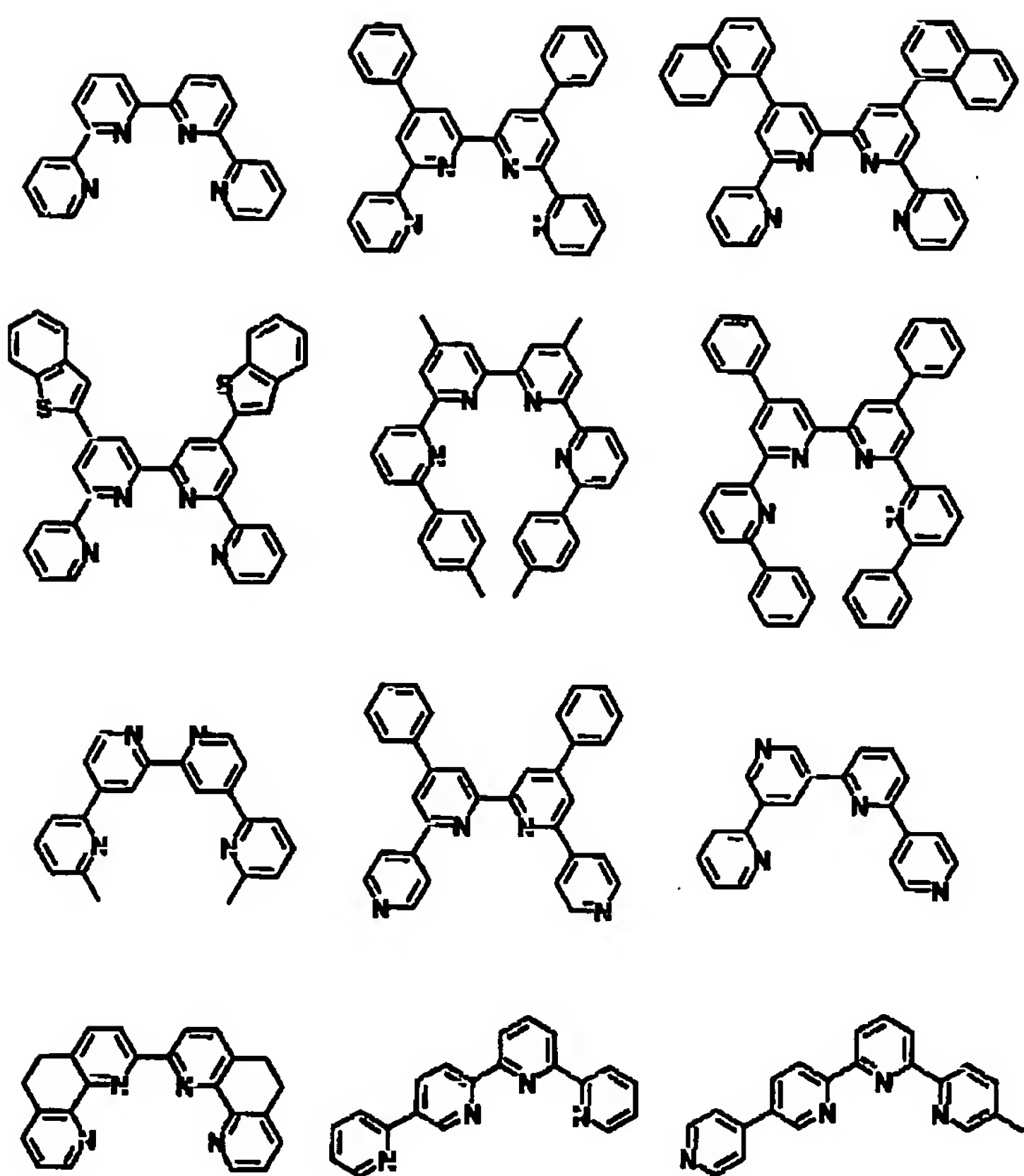
【0023】

【化5】



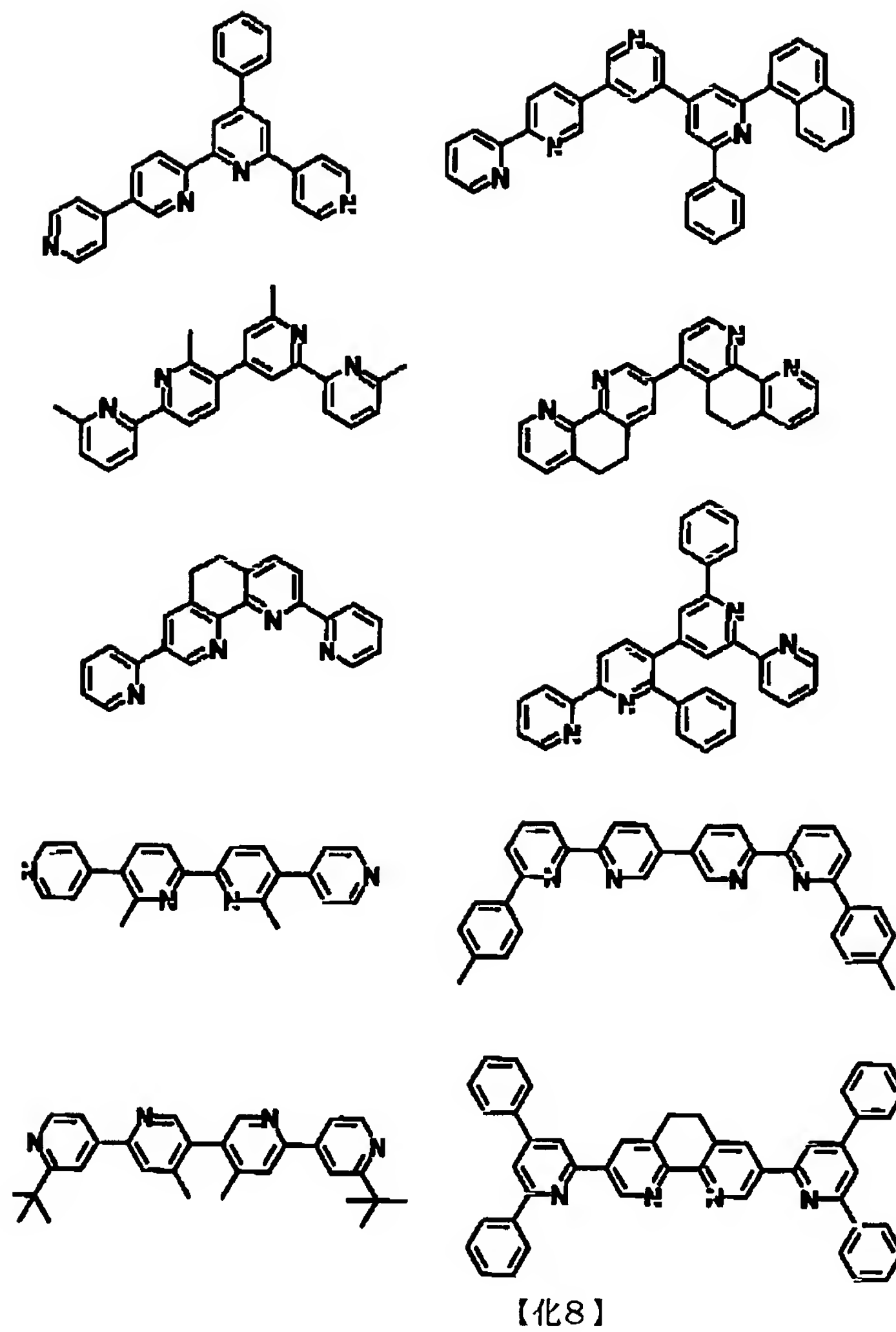
【0024】

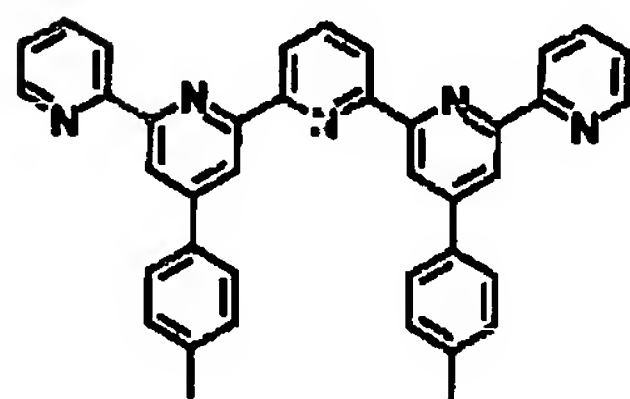
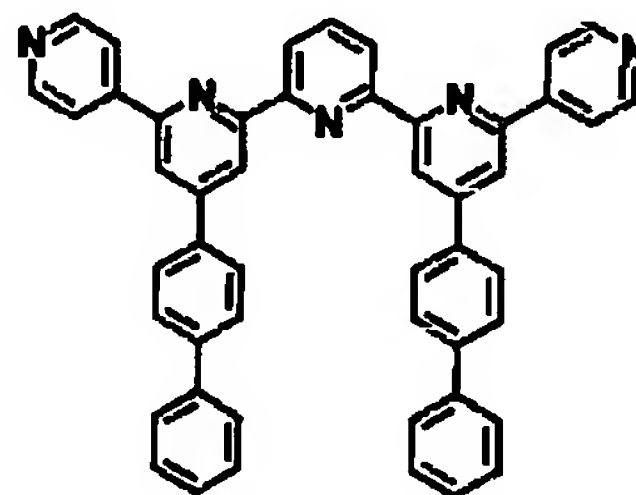
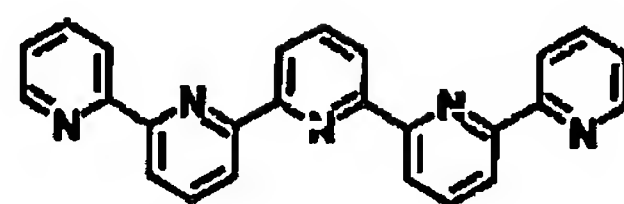
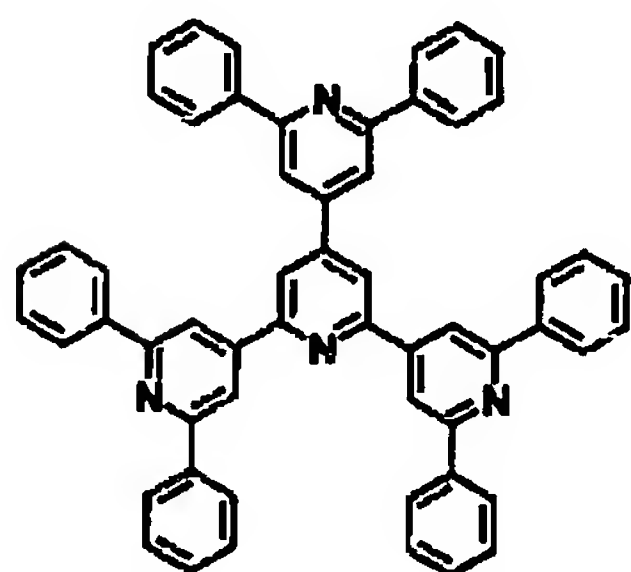
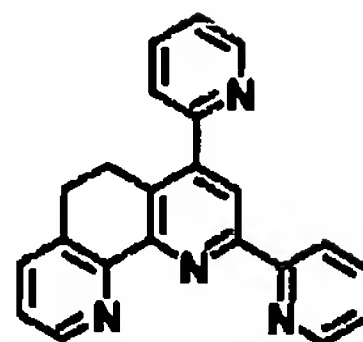
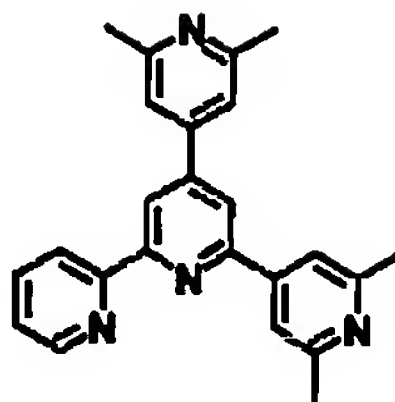
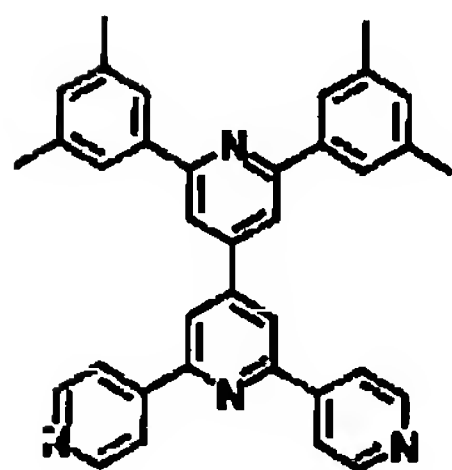
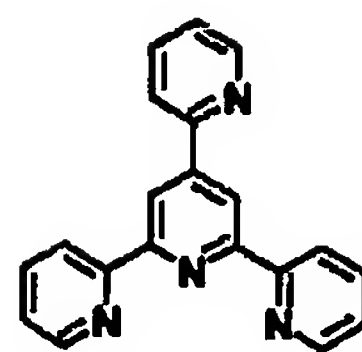
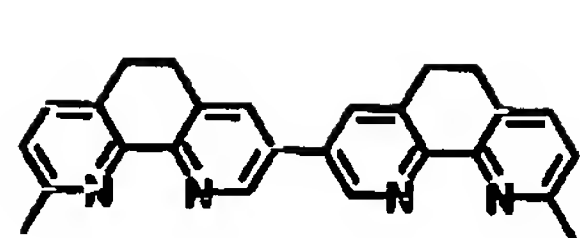
【化6】



【0025】

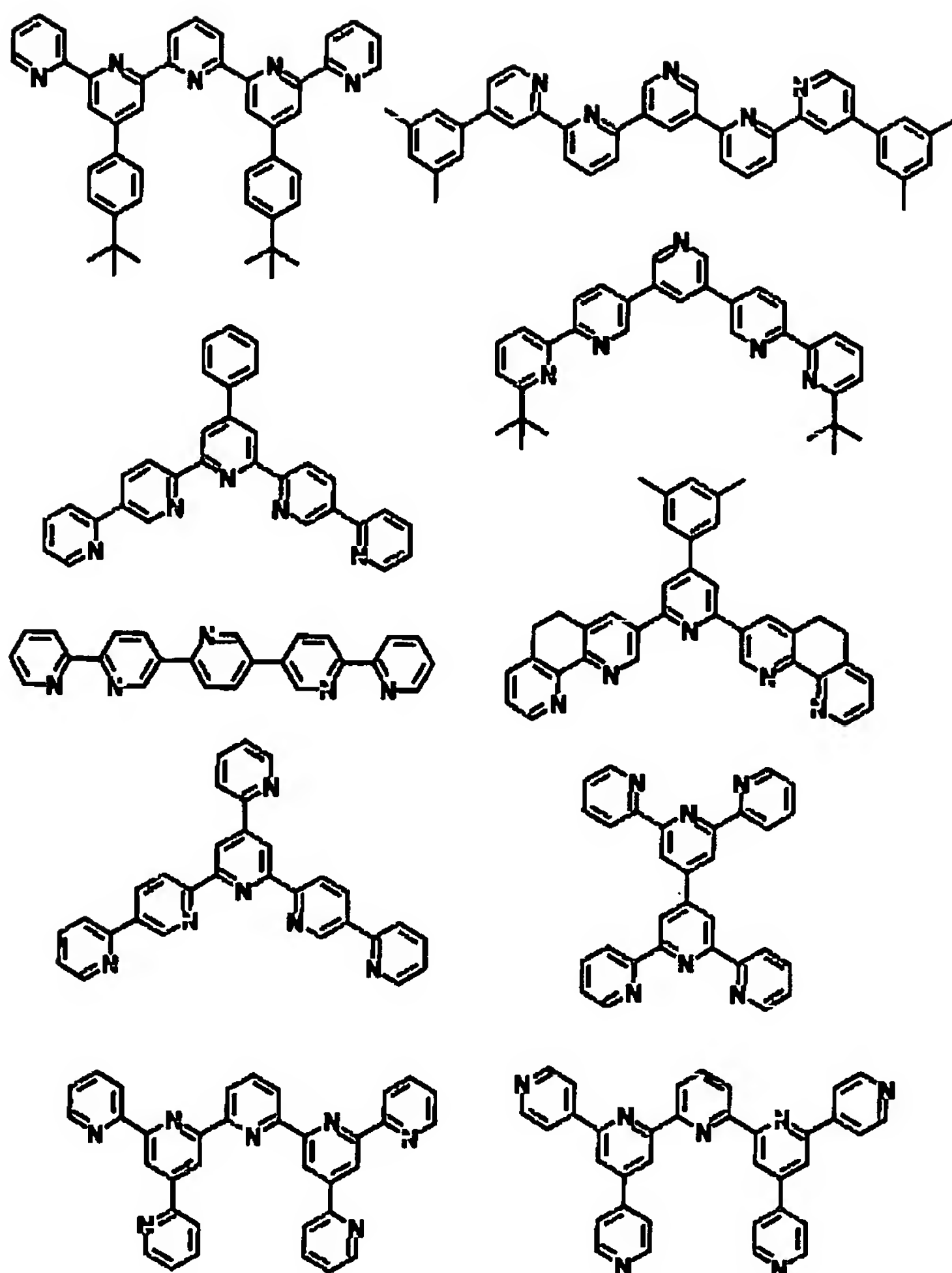
【化7】





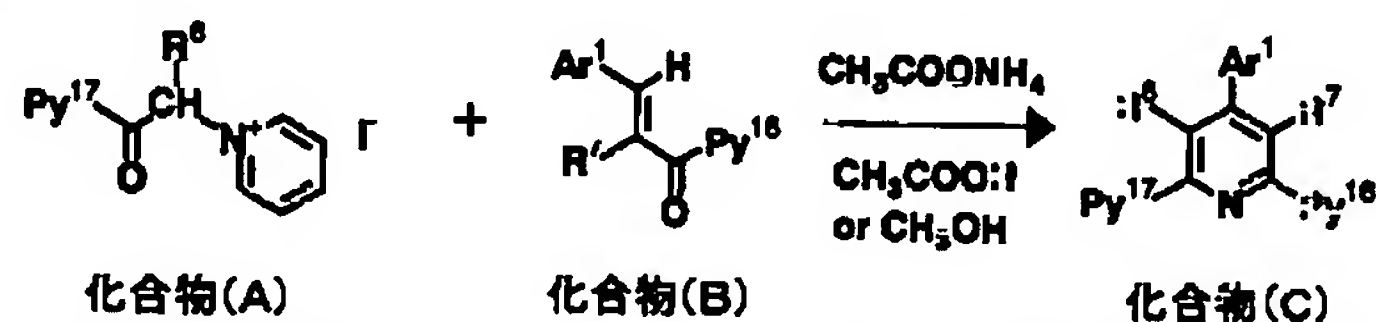
【0027】

【化9】



【0028】一般式(1)で表される化合物は、例えば以下の方法により合成することができるが、これに限定されるものではない。

【0029】オリゴピリジンの合成は、参考文献として *Synthesis*, (1976) 第1頁や *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 160 (1997) 第1頁などが挙げられる。例えば、化合物(C)で表されるターピリジン(ピリジン環が3つ単結合にて連結したオリゴピリジン)骨格(スキームI)



【0031】ここで、R⁶およびR⁷の説明は上記R¹～R⁵において説明する置換基と同様である。Ar¹は置換もしくは無置換のアリール基を表す。Py¹⁷およびPy¹⁸は同じでも異なってもよく、一般式(2)で表されるピリジン環である。

【0032】上記ターピリジン骨格と同様の合成法を用

格は、アセチルピリジンとヨウ素、ピリジンから得られる化合物(A)と、アセチルピリジンとアリールアルデヒドの縮合反応から得られる化合物(B)を、酢酸アンモニウム存在下酢酸またはメタノール中で反応させ、常法により処理することにより合成できる(スキームI)。

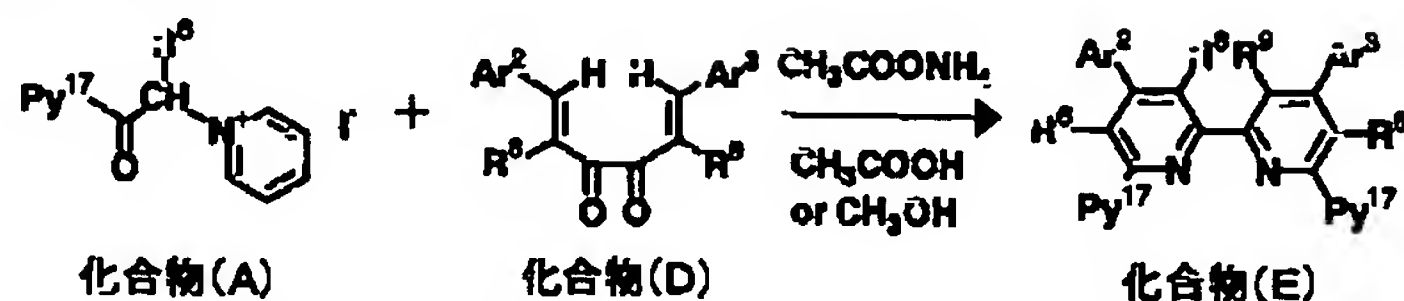
【0030】

【化10】

い、ピリジン環の数が4以上のオリゴピリジン骨格が合成できる。例えば、化合物(B)の代わりに化合物(D)を用いるとピリジン環が4つ単結合にて連結した化合物(E)(クオターピリジン)が(スキームI)、化合物(A)の代わりに化合物(F)を用いるとピリジン環が5つ単結合にて連結した化合物(G)(キ

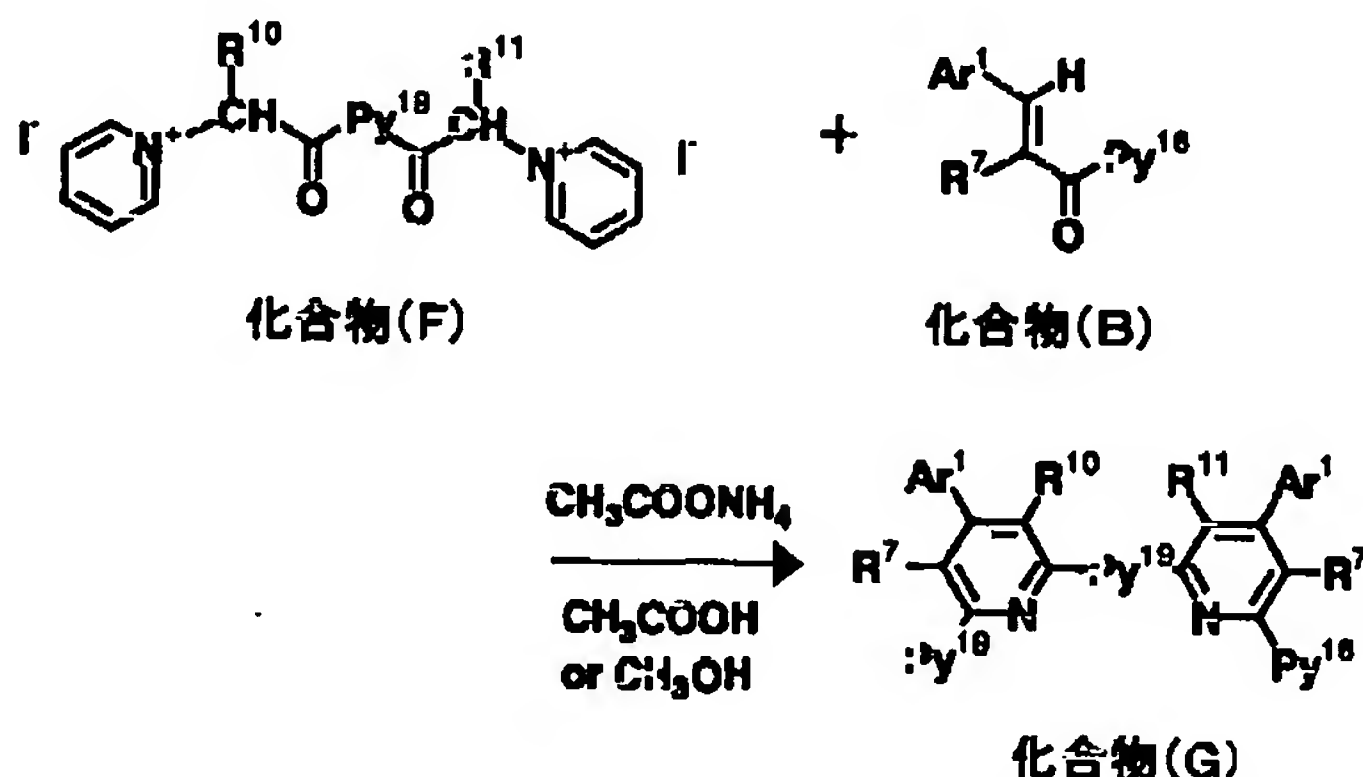
ンキピリジン)が合成できる(スキームIII)。さらに、化合物(A)の代わりに化合物(F)、化合物(B)の代わりに化合物(H)を用いるとピリジン環が7つ単結合にて連結した化合物(I)(セプティピリジン)

(スキームII)



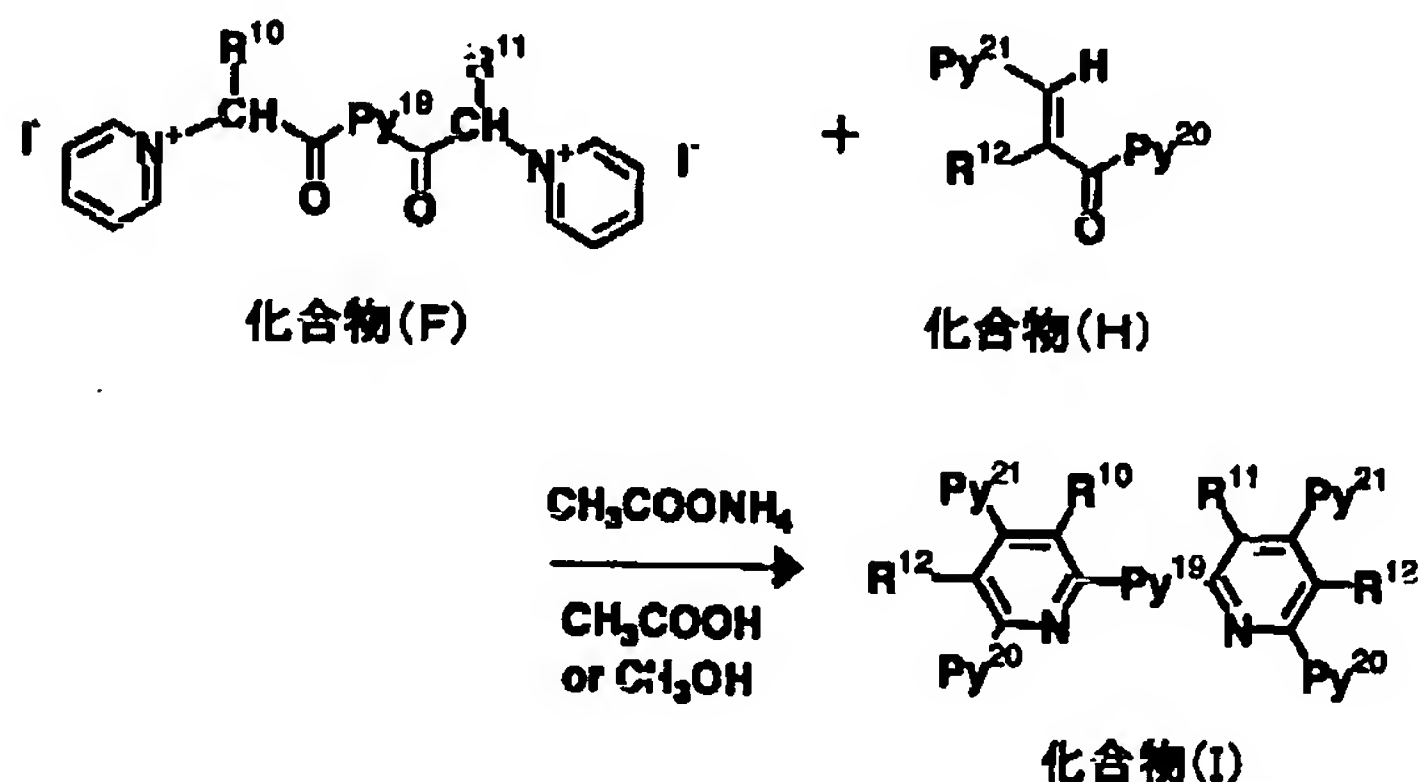
【0034】

(スキームIII)



【0035】

(スキームIV)



【0036】ここで、 $R^8 \sim R^{12}$ の説明は上記 $R^1 \sim R^5$ において説明する置換基と同様である。 Ar^2 および Ar^3 は同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のアリール基を表す。 $Py^{19} \sim Py^{21}$ は同じでも異なってもよく、一般式(2)で表されるピリジン環である。

【0037】材料の入手し易さや、合成・精製の容易さを考えると、上記オリゴピリジン骨格の中でもターピリジン骨格を有する化合物が好ましい。

【0038】さらに、長時間にわたって安定な発光を得るためには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、オリゴピリジン骨格を有する化合物の中でもオリ

ン)が合成できる(スキームIV)。

【0033】

【化11】

【化12】

【化13】

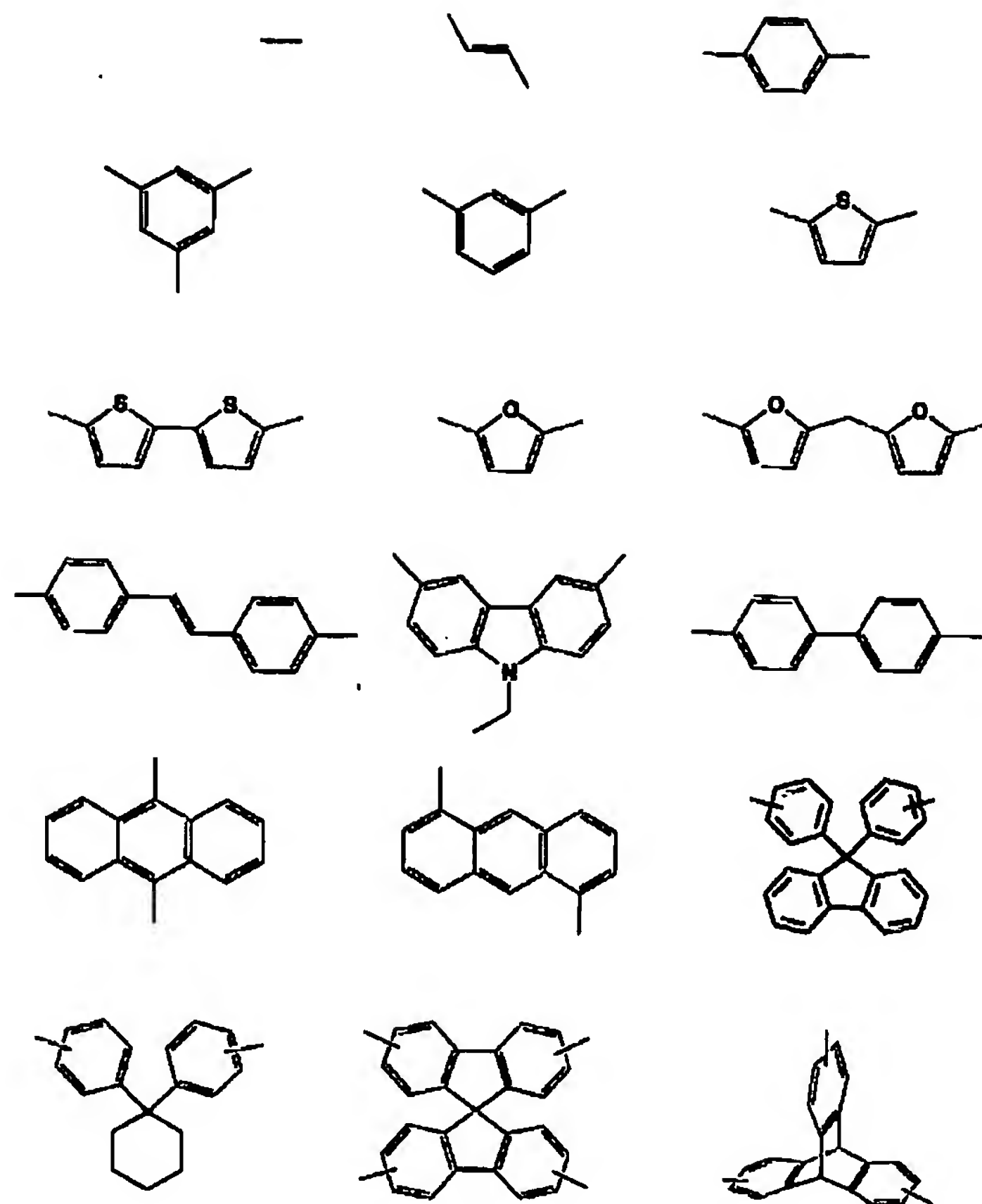
ゴピリジン骨格を複数個有する化合物をより好ましい例としてあげることができる。オリゴピリジン骨格の説明については、上述したものと同様である。

【0039】また、本発明における化合物を用いて高輝度発光を得るためには、電子輸送能が高い化合物を用いるのが好ましい。そこで、前記3つ以上のピリジン環が単結合にて連結されたオリゴピリジン骨格構造を複数個有し、かつ複数個のオリゴピリジン骨格構造が共役結合、多価芳香族炭化水素基、多価芳香複素環基の少なくとも一つによって連結されている化合物を用いることが好ましい。係る連結基は置換基を有するものであっても有しないものであっても構わない。係る連結基の具体例

として下記のような構造が挙げられる。

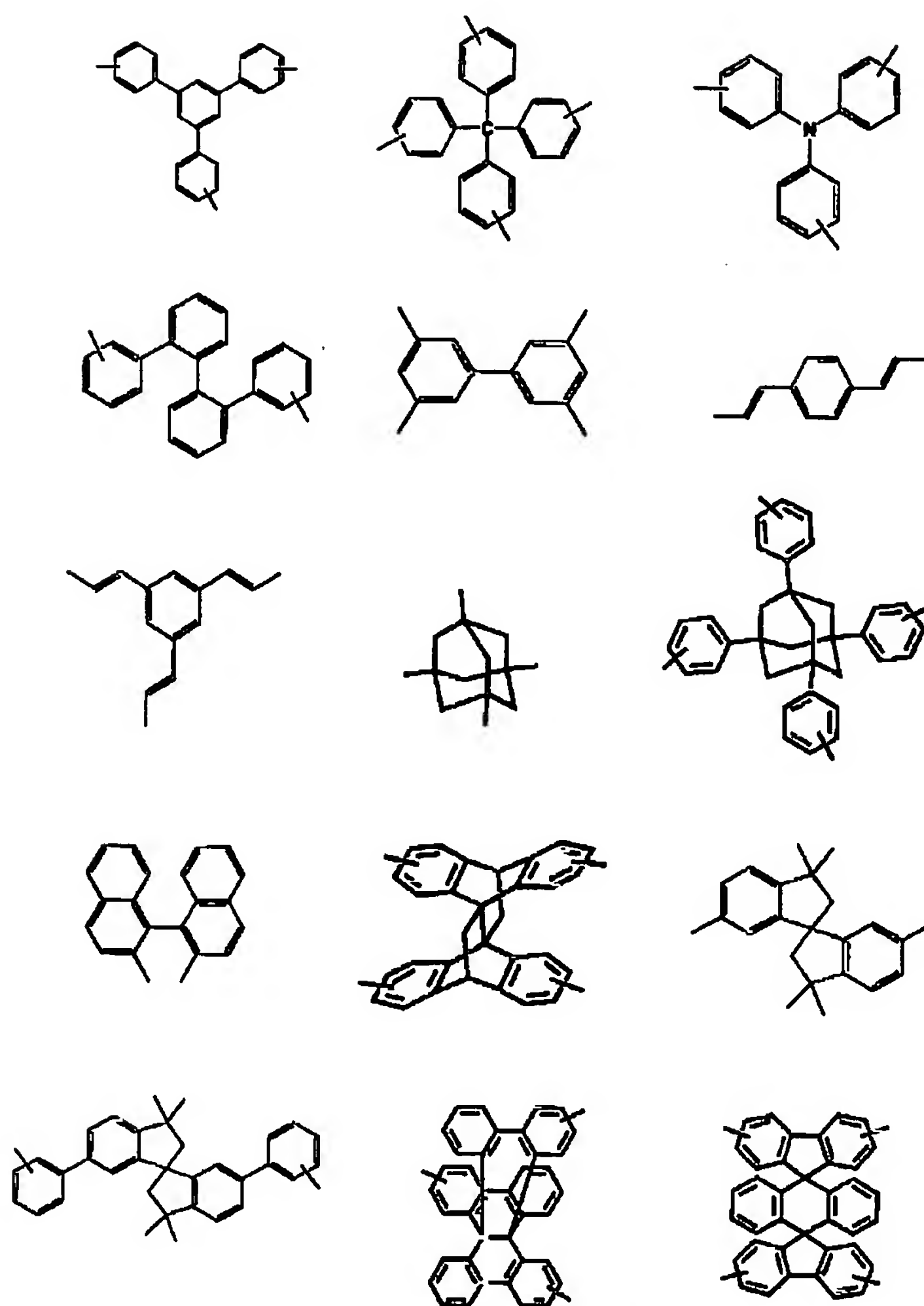
【0040】

【化14】



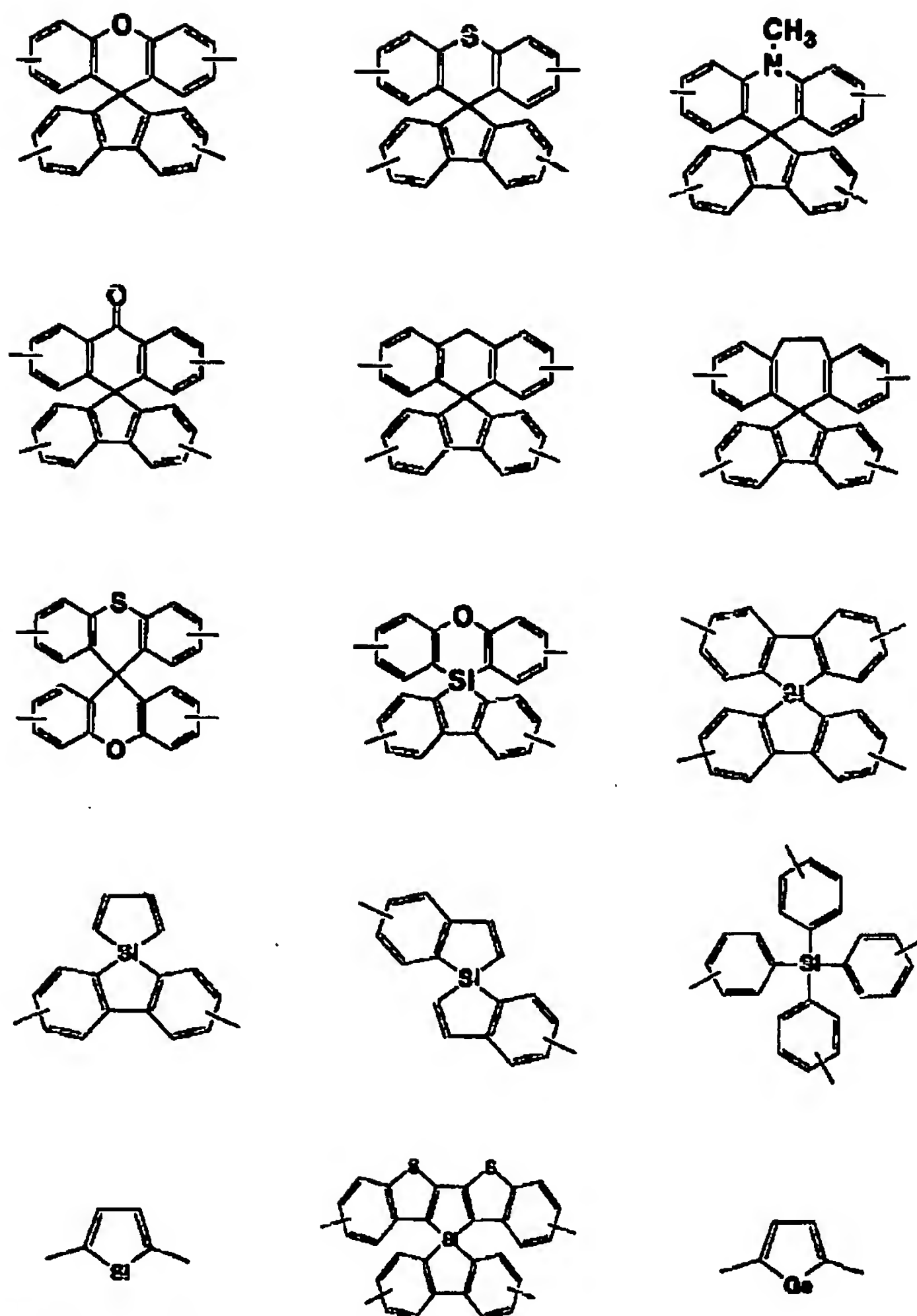
【0041】

【化15】



【0042】

【化16】



【0043】これらの連結基は、市販のものを入手したり、常法に従って合成し、連結した構造を形成することができるが、いくつかの連結基の具体的合成例を以下に示す。

【0044】9, 9'-スピロビフルオレン骨格の合成は、J. Am. Chem. Soc., vol. 52 (1930) の第2881頁、特開平7-278537号公報の実施例「A. 出発化合物 (a) 9, 9'-スピロビフルオレンの合成」などが挙げられる。2-ブロモビフェニルをTHF中で金属マグネシウムを用いてグリニヤール試薬とし、次いで室温から50℃で、9-フルオレノンと反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を少量の塩酸を加えた酢酸中で加熱脱水し、常法で処理する。

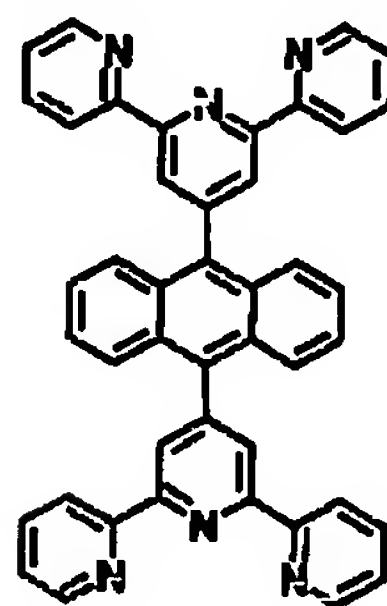
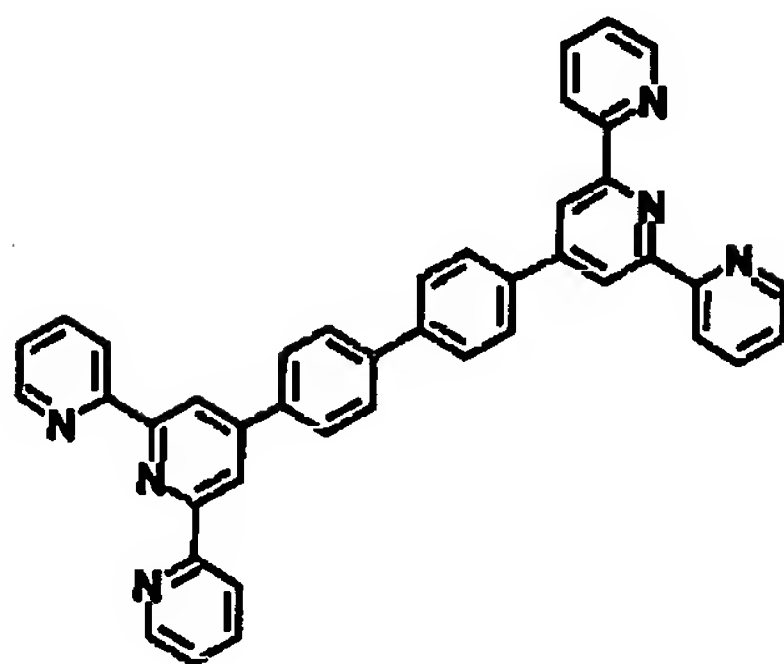
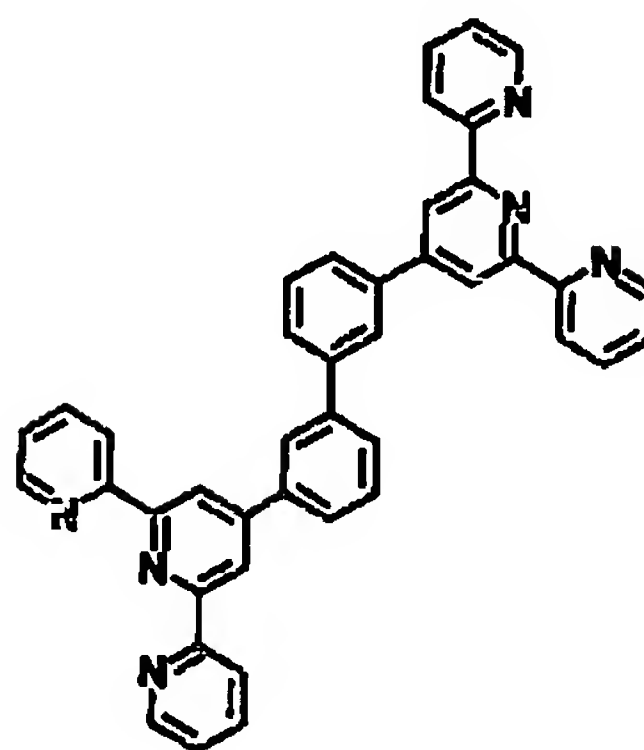
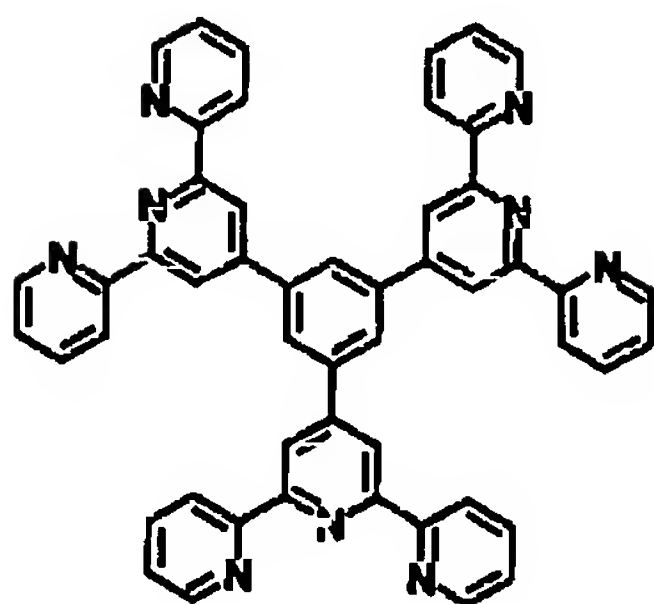
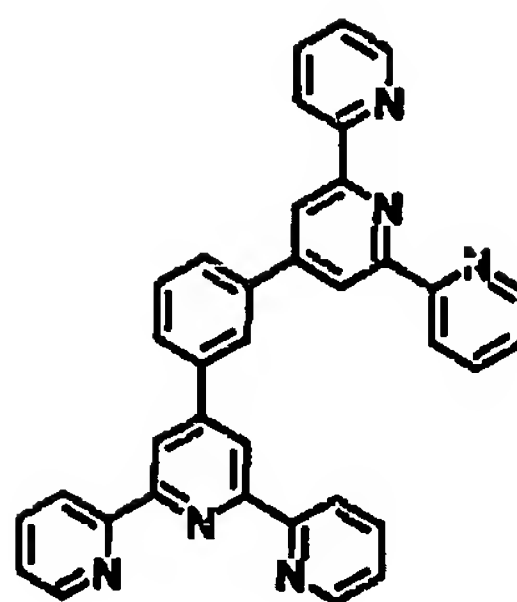
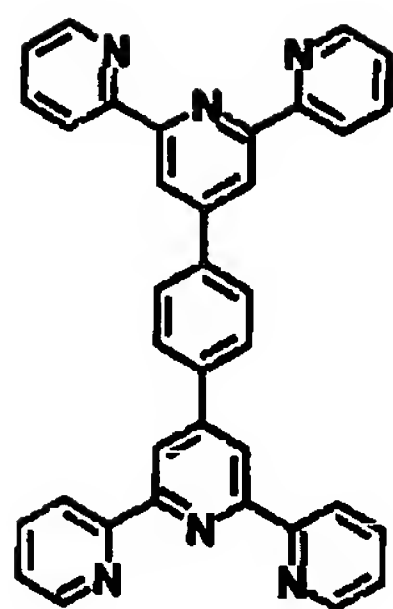
【0045】テトラフェニルメタン骨格の合成については、参考文献としてAngew. Chem. Int.

Ed. Engl., vol. 25 (1986) No. 12の第1098頁や、Tetrahedron Letters, vol. 38 (1997) の第1487頁などが挙げられる。具体的には、無溶媒または酢酸溶媒中、トリフェニルメタノールまたはトリフェニルメチルクロライドを、アニリンまたはアニリン塩酸塩と100℃乃至220℃で反応させ、得られた中間体を常法で処理して単離し、次いでエタノール/硫酸の混合溶媒中、-10℃でイソアミルナイトライトと反応させ、ホスフィン酸を加えて加熱環流し、常法で処理する。

【0046】上記オリゴピリジン骨格を複数個有する化合物の好ましい例として、具体例に下記のような構造が挙げられる。

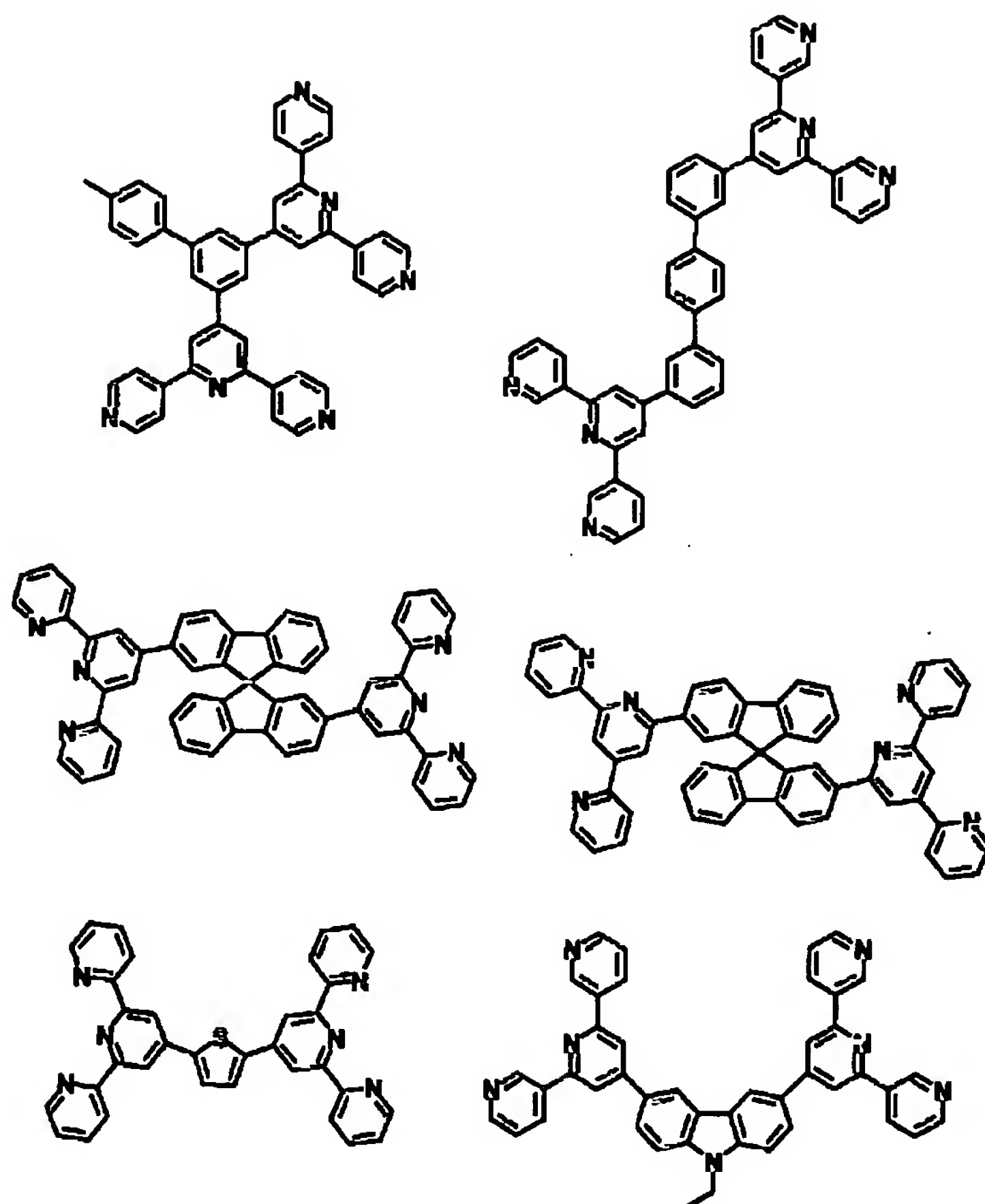
【0047】

【化17】



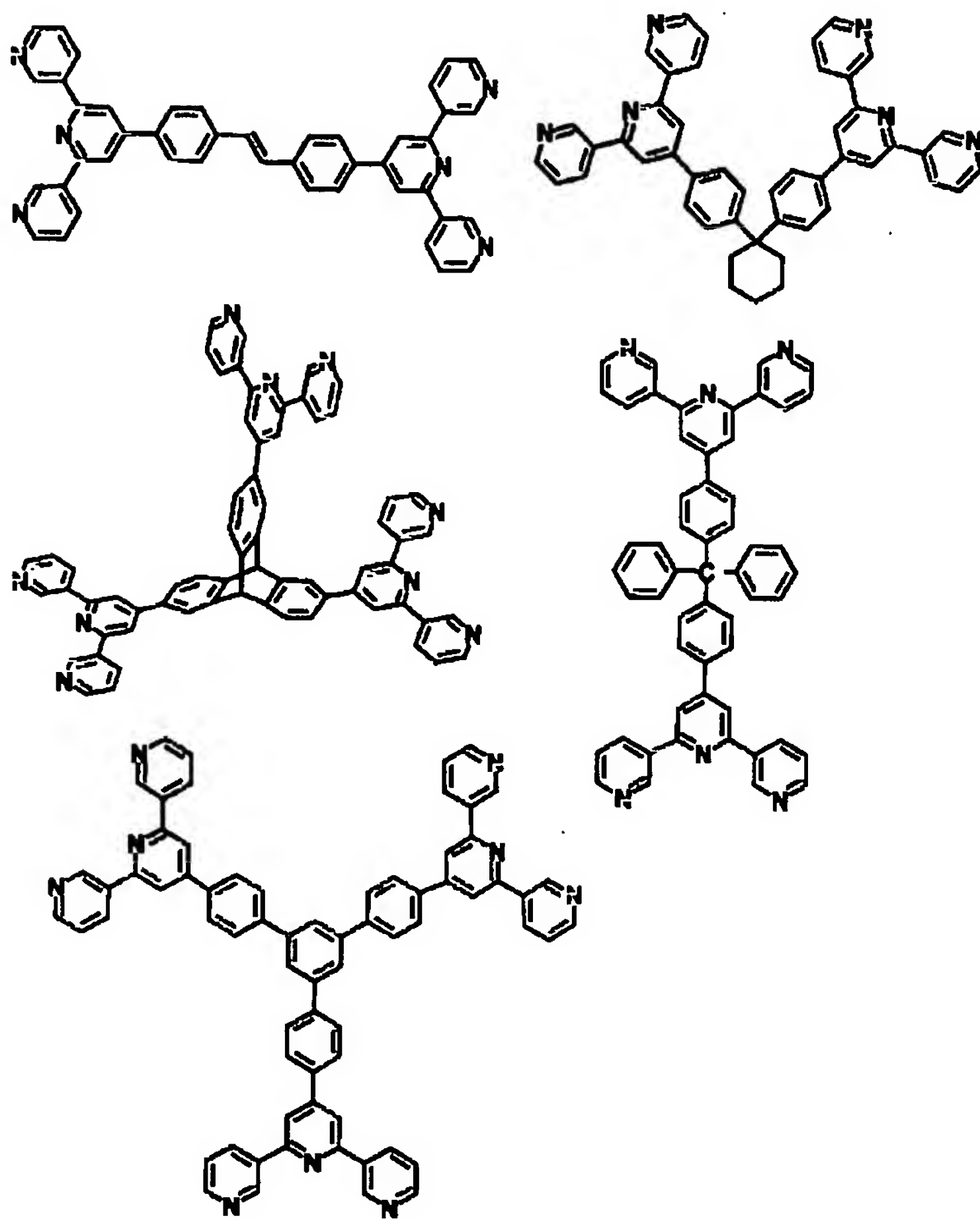
【0048】

【化18】



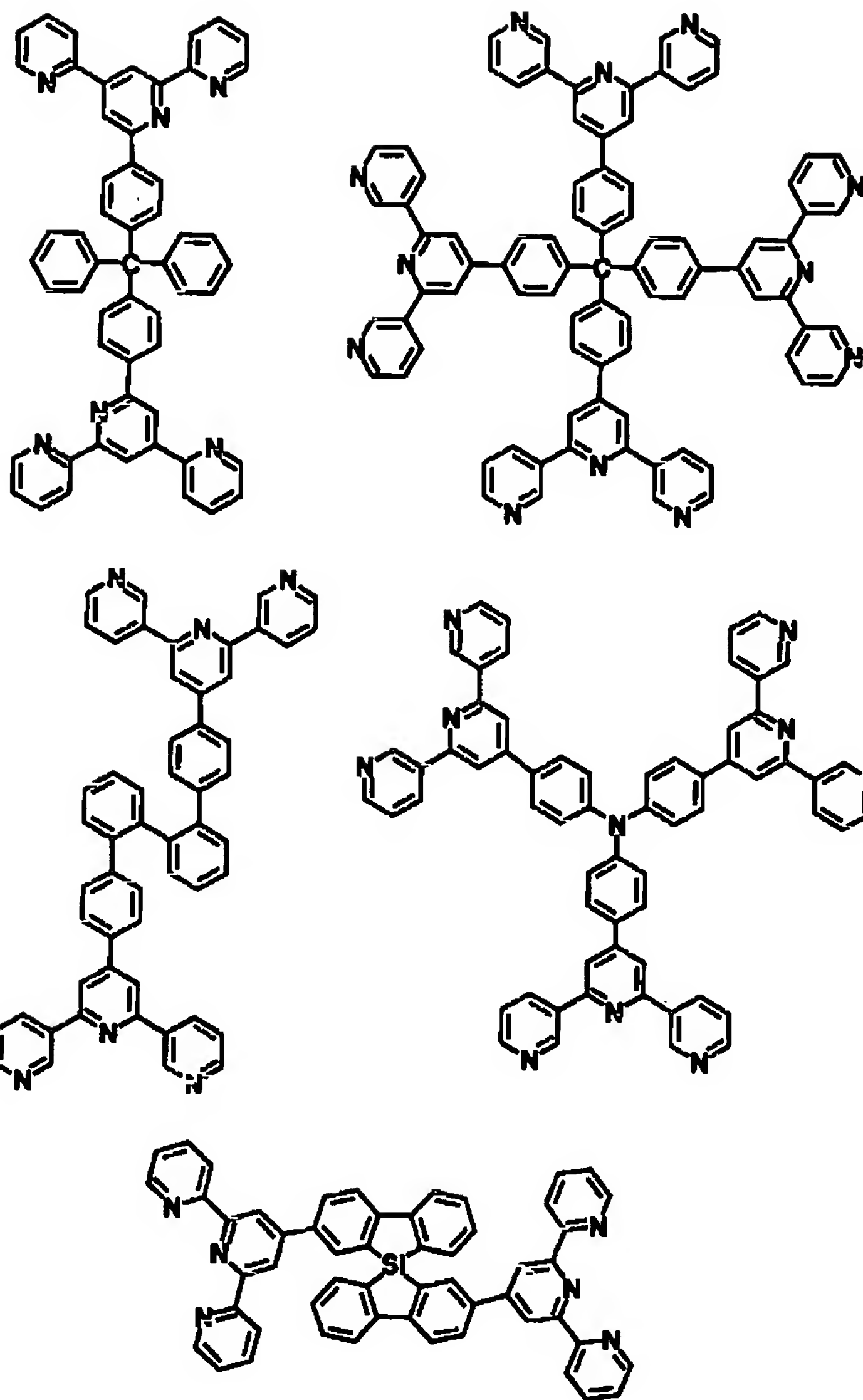
【0049】

【化19】



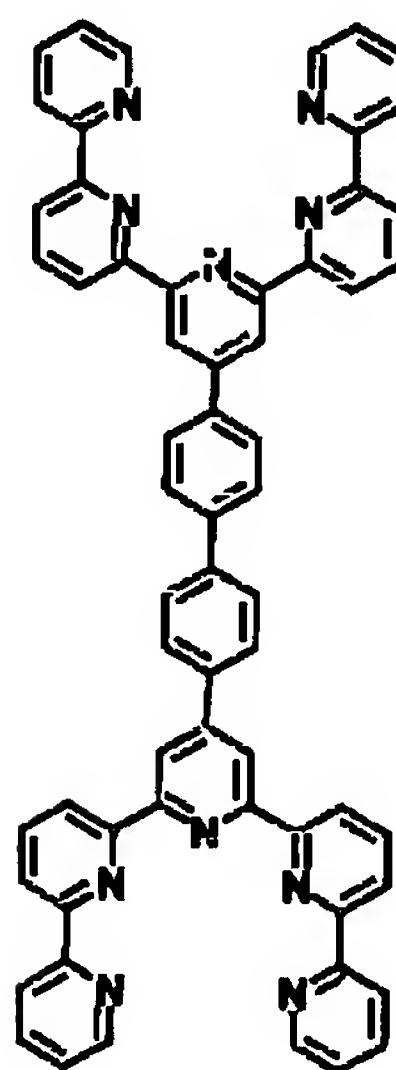
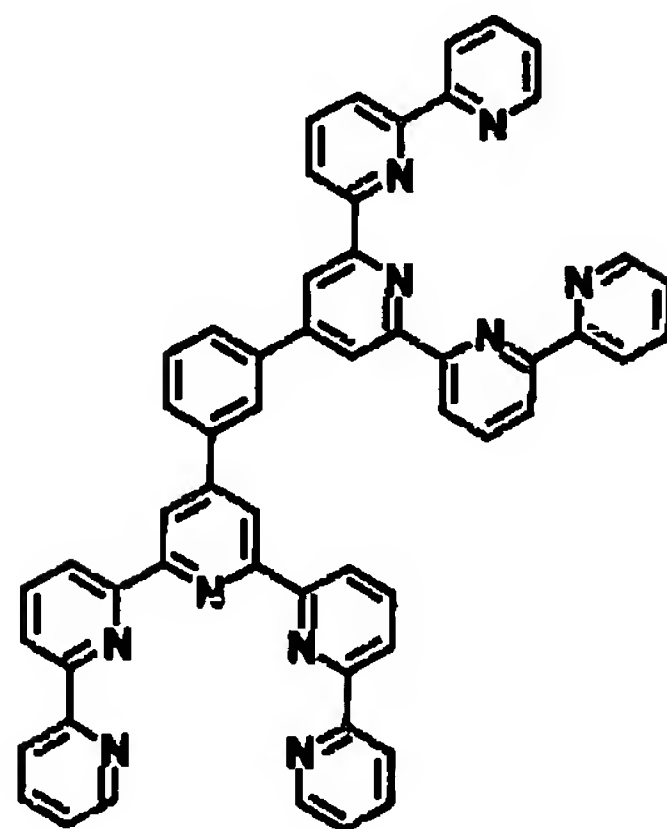
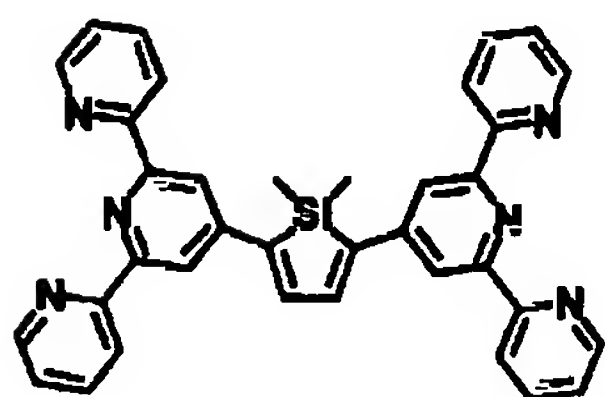
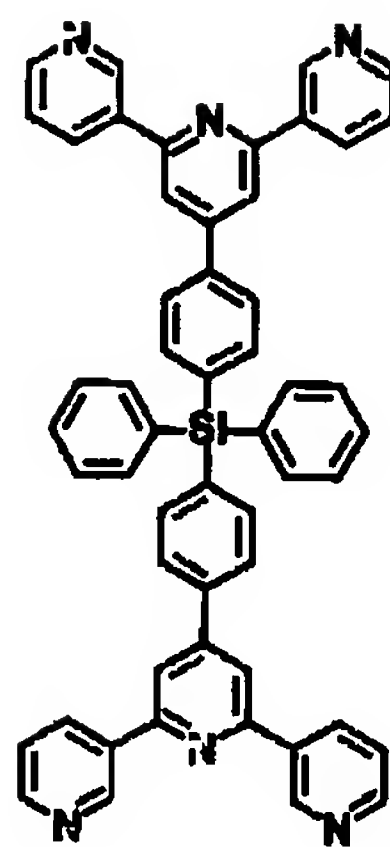
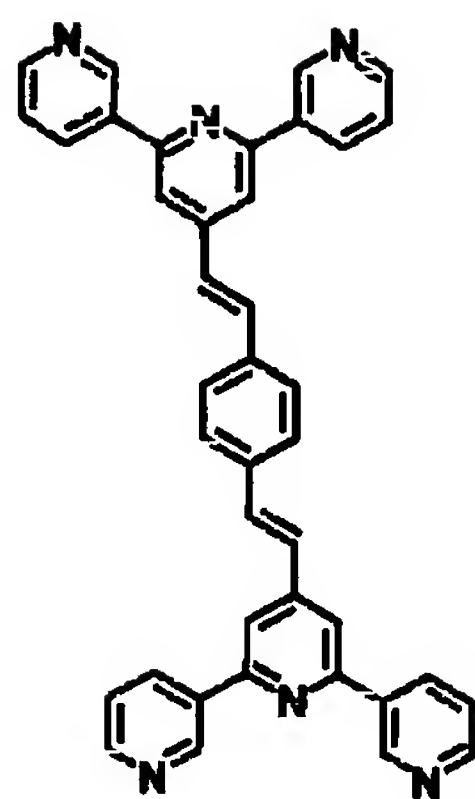
【0050】

【化20】



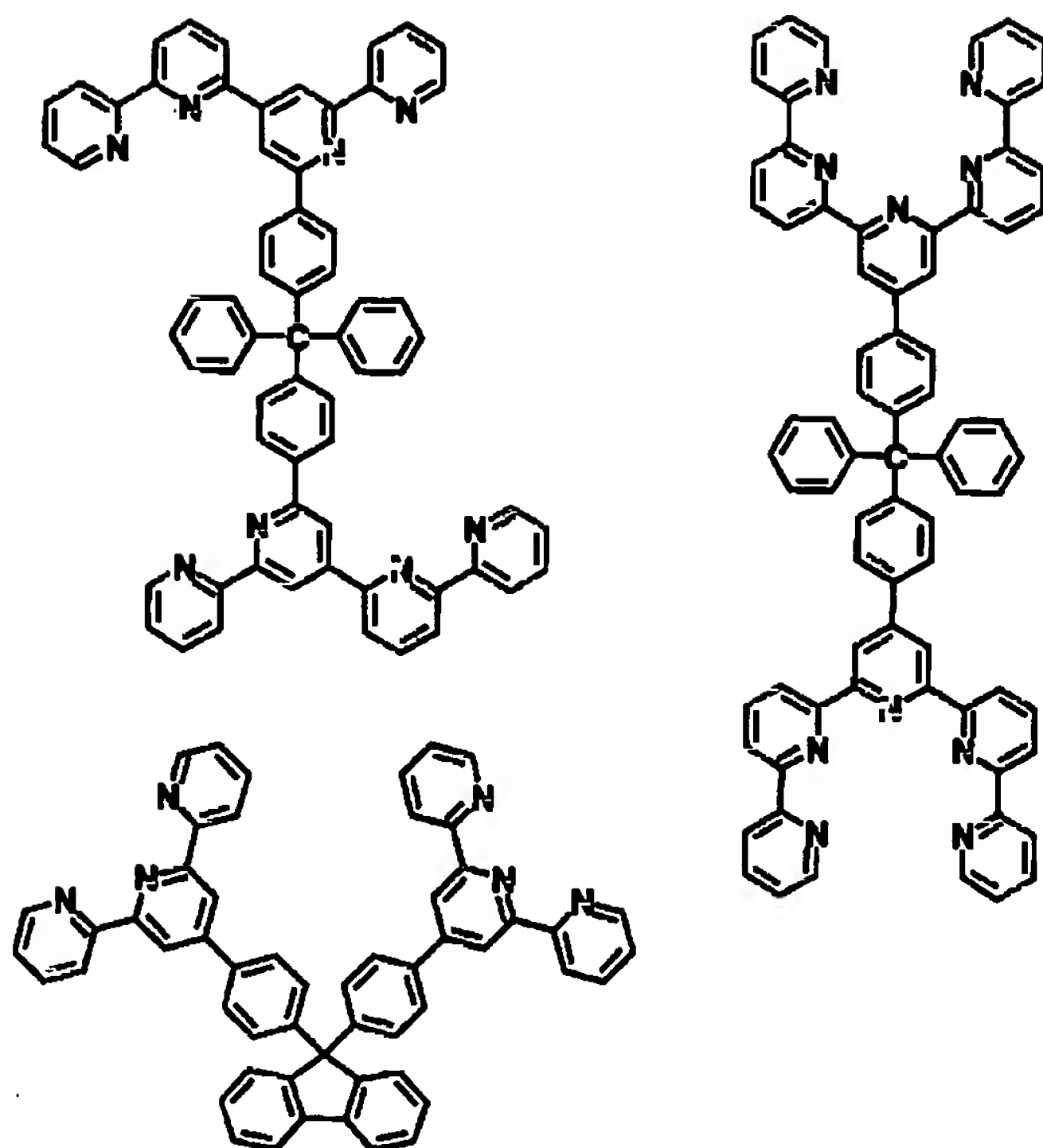
【0051】

【化21】



【0052】

【化22】



【0053】連結基へのオリゴピリジン骨格の導入方法としては、ホルミル基やアセチル基のような反応性置換基を導入した後、ピリジン環を形成しオリゴピリジン骨格とする方法や、ヨード基やブロモ基などの反応性置換基を導入した後、オリゴピリジン骨格を付与する方法が挙げられる。

【0054】アセチル基の導入法としては、一般的かつ簡便なフリーデル・クラフツのアシル化があげられる。参考文献としては、特開平7-278537号公報の第27頁「実施例A. 出発化合物(f) 2, 2'-ジアセチル-9, 9'-スピロビフルオレン」や*Helvetica Chimica Acta*, vol. 52 (1969) 第1210頁「Experimentelle Tell 2, 2'-diacetyl-9, 9'-spirobifluorene (IV)」などがあげられる。連結基を1, 2-ジクロロエタン中で50℃で塩化アセチルと塩化アルミニウムと反応させ、常法で処理し、アセチル基を導入することができる。

【0055】ヨード基の導入については、参考文献として、前述の*Tetrahedron Letters*, vol. 38 (1997) の第1487頁などがあげられる。連結基を四塩化炭素中で50℃乃至60℃でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

【0056】ブロモ基の導入については、参考文献として、前述の*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) No. 12 の第109

8頁などがあげられる。連結基を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、ブロモ基を導入することができる。

【0057】ヨード基、ブロモ基からのオリゴピリジン骨格の導入としては、連結基のヨード基またはブロモ基を金属リチウムでリチオ化し、次いで対応するオリゴピリジンと反応させて、水、二酸化マンガンを処理する方法がある。

【0058】ホルミル基の導入については、ヨード基またはブロモ基とホルミルフェニルボロン酸などのボロン酸を鈴木カップリング(参考文献: *Chem. Rev.*, vol. 95 (1995) の第2457頁) の条件で反応させることにより得ることができる。アセチル基も同様の方法で導入することができる。

【0059】次に、本発明のオリゴピリジン骨格を有する化合物を発光素子用材料として用いた発光素子について詳細に説明する。

【0060】陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、

低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0061】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0062】本発明の発光素子に含まれる発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物を指すものである。具体的には、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料などが該当する。また、本発明の発光素子は発光物質よりなる層により形成され、1) 正孔輸送層／発光層、2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層、3) 発光層／電子輸送層、そして、4) 以上の組合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0063】本発明のオリゴピリジン骨格を有する化合物は電子輸送材料として含まれていることが好ましいが、特に限定されるものではなく、上記発光物質のいずれに含まれていてもよく、一層もしくは複数層に含まれていてもよい。また、層全体に含まれていても、層の一部に含まれていてもよい。

【0064】正孔輸送層は正孔輸送材料の一種または二種以上を積層、混合するか、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物により形成される。正孔輸送材料としてはN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0065】発光層は発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。

【0066】発光材料としては所望の発光色に応じて様々な材料の中から選択することができる。高輝度発光を得るためには、特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、トラキセン、フルオレン、インデン、9, 9'-スピロピフルオレンなどの芳香族炭化水素化合物やその誘導体、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9, 9'-スピロシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリ

ン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどの芳香族複素環化合物やその誘導体、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム錯体などのキノリノール金属錯体、ビピリジン金属錯体、ローダミン金属錯体、アゾメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、アクリドン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体、ピロメテン誘導体、メロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ピロメテン化合物およびその金属錯体、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム（III）に代表されるイリジウムや白金を中心金属としたリン光性金属錯体などを好適に用いることができる。

【0067】また、本発明のオリゴピリジン骨格を有する化合物も蛍光発光性を有することから同様に発光材料として用いることができる。

【0068】電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

【0069】本発明における電子輸送材料は一般式（１）で表されるピリジン環を３つ以上単結合にて連結したオリゴピリジン骨格を有する化合物を含有する。

【0070】さらに、長時間にわたって安定な発光を得るためには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、オリゴピリジン骨格を有する化合物の中でもオリゴピリジン骨格を複数個有する化合物をより好ましい例としてあげることができる。

【0071】また、本発明における化合物を用いて高輝度発光を得るには、電子輸送能が高い化合物を用いるのが好ましい。そこで、オリゴピリジン骨格を複数個有する化合物としては、結合単位中に共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香族複素環を含んでいる化合物がより好ましい。

【0072】電子輸送材料はオリゴピリジン骨格を有する化合物一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知の電子輸送材料の一種以上を前記化合物と混合して用いてもよい。既知の電子輸送材料としては特に限定されるものではないが、電子注入

効率が高く、注入された電子を効率良く輸送する、あるいは陽極からの正孔の移動を効率よく阻止できることが望ましく、具体的には８－ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、ターピリジン金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジン誘導体、芳香族リンオキサイドなどがあげられる。

【0073】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0074】素子を構成する層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、１～１０００nmの間から選ばれる。

【0075】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすべきである。

【0076】本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状、モザイク状など二次元的に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が３００μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタ

イプがある。そして、このマトリックスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0077】本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリックス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0078】本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

【0079】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0080】実施例1

1, 3-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼンの合成方法エタノール30ml、水32mlの混合溶液中に、イソフタルアルデヒド5g、2-アセチルピリジン9g、水酸化カリウム5.3gを入れ、室温で2時間反応させた。ろ過後、水、エタノールで洗浄し真空乾燥した。得られた白色粉末1gをエタノール30mlに溶解し、2-ピリダシルピリジニウムヨウジド1.9gと酢酸アンモニウム12gを加え、4時間加熱環流した。室温に冷却した後、ろ過しメタノールで洗浄した後、ジメチルホルムアミドで2回再結晶を行い、1, 3-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼン0.5gを得た。得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであった。

¹H-NMR(CDCl₃(d=ppm)): 7.31-7.39(m, 4H), 7.65(q, 1H), 7.84-8.00(m, 6H), 8.32(s, 1H), 8.66-8.87(m, 12H)

ついで、1, 3-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼンを用いた発光素子を次のように作製した。ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得

られた基板をアセトン、"セミコクリン56"(フルウチ化学(株)製)で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニン(20nm)、正孔輸送材料として、4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(100nm)を蒸着した。次に発光材料として、トリスキノリノールアルミニウム錯体(Alq₃)を50nmの厚さに積層した。次に電子輸送材料として、前述の1, 3-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼン(100nm)の厚さに積層した。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子からは、発光波長530nm、輝度19000カンデラ/平方メートルの高輝度緑色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、1000時間で70%以上の輝度を保持した。

【0081】また、この発光素子を真空セル内で1mAパルス駆動(Duty比1/60、パルス時の電流値60mA)させたところ、良好な発光が確認された。

【0082】実施例2

電子輸送材料として1, 4-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼンを用いた以外は実施例1と同様に素子を作製した。この発光素子からは発光波長532nm、輝度16000カンデラ/平方メートルの高輝度緑色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、800時間で70%以上の輝度を保持した。

【0083】比較例1

電子輸送材料として2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(BTCPN)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子の耐久性は著しく短く、100時間で輝度が半減した。

【0084】実施例3

発光材料として、ホスト材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体(Alq₃)を、ゲスト材料として4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル)-4H-ピラン(DCJTb)をドーブ濃度が2%になるように用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長630nm、輝度9000カンデラ/平方メートルの高輝度赤橙色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れ

たものであり、1000時間で70%以上の輝度を保持した。

【0085】実施例4

ホスト材料として、4, 4'-ビス(ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長460nm、輝度8000カンデラ/平方メートルの高輝度青色発光が得られた。

【0086】比較例2

電子輸送材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体(A1q3)を用いた他は実施例4と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは発光材料からの発光に加えて電子輸送材料からの緑色発光が観察され、色純度が著しく悪かった。

【0087】実施例5

ホスト材料として、1, 4-ジケト-2, 5-ビス(3, 5-ジメチルベンジル)-3, 6-ビス(4-メチルフェニル)ピロロ[3, 4-c]ピロールを、ゲスト材料として4, 4'-ジフルオロ-1, 3, 5, 7-テトラ(4-n-ブチルフェニル)-8-フェニル-4-ボラ-3a, 4a-ジアザ-s-インダセンをドーブ濃度が1%になるように用いた他は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光波長616nm、輝度15000カンデラ/平方メートルの高輝度赤色発光が得られた。

【0088】実施例6

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300μmピッチ(残り幅270μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電氣的接続を容易にするために1.27mmピッチ(開口部幅800μm)まで広げてある。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で

各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4, 4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを150nm蒸着し、発光材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体を50nmの厚さに蒸着した。次に電子輸送材料として、1, 3-ビス(2, 6-ジピリジルピリジン-4-イル)ベンゼンを100nmの厚さに積層した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。次に厚さ50μmのコパール板にウエットエッチングによって16本の250μmの開口部(残り幅50μm、300μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

【0089】比較例3

電子輸送材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体(A1q3)を用いた他は実施例5と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは発光材料からの赤色発光に加えて電子輸送材料からの緑色発光が観察され、色純度が著しく悪かった。

【0090】

【発明の効果】本発明は、熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた発光素子を提供できるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B